

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-158326

(43) 公開日 平成11年(1999) 6月15日

(51) Int.Cl.⁸

識別記号

F I

C 0 8 L 11/02

C 0 8 L 11/02

C 0 8 F 2/24

C 0 8 F 2/24

C 0 9 J 111/02

C 0 9 J 111/02

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号

特願平9-324214

(22) 出願日

平成9年(1997)11月26日

(71) 出願人 000003296

電気化学工業株式会社

東京都千代田区有楽町1丁目4番1号

(72) 発明者 大場 宏昭

新潟県西頸城郡青海町大字青海2209番地

電気化学工業株式会社青海工場内

(72) 発明者 山口 幹夫

新潟県西頸城郡青海町大字青海2209番地

電気化学工業株式会社青海工場内

(54) 【発明の名称】 クロロブレン系共重合体ラテックス及びその接着剤組成物

(57) 【要約】

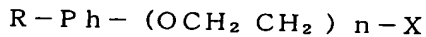
【課題】 本発明は、初期接着力、常態接着力、耐熱性、耐水性及びそれらのバランスに優れた接着剤組成物を得るクロロブレン系共重合体ラテックス及びそれを用いた接着剤組成物を提供するものである。

【解決手段】 クロロブレン単量体と α 、 β -不飽和カルボン酸との共重合体であって、0.6重量%トルエン溶液が不溶部分を含み、不溶部分が35重量%以上75重量%未満であり、かつ0.6重量%トルエン溶液可溶部分の重量平均分子量が27万以上75万未満であるクロロブレン系共重合体ラテックス。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 クロロブレン単量体と α 、 β -不飽和カルボン酸との共重合体であって、該共重合体の0.6重量%トルエン溶液が不溶部分を含み、不溶部分が共重合体の35重量%以上75重量%未満であり、かつ可溶部分の重量平均分子量が27万以上75万未満であるクロロブレン系共重合体を含有することを特徴とするクロロブレン系共重合体ラテックス。

【請求項2】 クロロブレン系共重合体が、下式で表される化合物を用いて重合して得られた共重合体であることを特徴とする請求項1記載のクロロブレン系共重合体ラテックス。



ここで、Xは SO_3Na 及び/または OSO_3Na 、nは2~8の整数、Rは炭素数4~18のアルキル基、Phはフェニレン基を表す。

【請求項3】 請求項1または請求項2記載のクロロブレン系共重合体ラテックスを含有することを特徴とするクロロブレン系水系接着剤組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、初期接着力、常態接着力と耐熱性のバランスに優れた接着剤組成物を得るクロロブレン系共重合体ラテックス及びそれを用いた接着剤組成物に関する。更に詳しくは、クロロブレン単量体と α 、 β -不飽和カルボン酸との共重合体であって、特定の有機溶媒不溶部分と可溶部分を含有することで、優れた初期接着力、常態接着力、耐熱性及び耐水性のバランスに優れた接着剤組成物を得るクロロブレン系共重合体ラテックス及びそれを用いた接着剤組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】クロロブレンと α 、 β -不飽和カルボン酸との共重合体ラテックスの製造方法は、特開昭50-22047号公報、特開昭50-22084号公報等で知られている。また、クロロブレンとカルボキシル基含有ビニル単量体との共重合体ラテックスを使用した接着剤組成物に関しては特開平8-27448号公報、特開平8-188761号公報、特開平8-218044号公報等で知られている。しかしながら、従来の技術では十分な初期接着力と耐熱性及びそのバランスを得ることは困難であった。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、初期接着力、常態接着力、耐熱性、耐水性及びそれらのバランスに優れた接着剤組成物を得るクロロブレン系共重合体ラテックス及びそれを用いた接着剤組成物を提供するものである。

【0004】

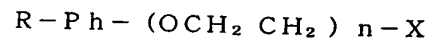
【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記のク

(2)

特開平11-158326

2

ロロブレン系水系接着剤の課題を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、特定の分子構造を有したクロロブレンラテックスの使用により良好な接着性バランスを得ることを見出した。即ち、本発明はクロロブレン単量体と α 、 β -不飽和カルボン酸との共重合体であって、該共重合体の0.6重量%トルエン溶液が不溶部分を含み、不溶部分が共重合体の35重量%以上75重量%未満であり、かつ0.6重量%トルエン溶液可溶部分の重量平均分子量が27万以上75万未満であるクロロブレン系共重合体ラテックスである。更に、本発明は乳化剤及び/または分散剤を用いて重合して得られた共重合体であって、ラテックス安定性を付与する乳化剤及び/または分散剤が下式で表される上記のクロロブレン系共重合体ラテックスである。



ここで、Xは SO_3Na 及び/または OSO_3Na 、nは2~8の整数、Rは炭素数4~18のアルキル基、Phはフェニレン基を表す。また、本発明は上記のクロロブレン系共重合体ラテックスを含有するクロロブレン系水系接着剤組成物である。

【0005】以下、本発明につき詳細に説明する。本発明のラテックスは、クロロブレン単量体と α 、 β -不飽和カルボン酸との共重合体であって、その分子構造において特定のゾル/ゲル構造を有するクロロブレン系共重合体を含有し、優れた初期接着性、常態接着性、耐熱性及び耐水性を有するものである。

【0006】本発明におけるクロロブレン単量体は、2-クロロ-1,3-ブタジエン（以下クロロブレンと記す）単独、またはクロロブレンと本発明の目的を損なわない範囲の1-クロロ-1,3-ブタジエン、2,3-ジクロロ-1,3-ブタジエンとの混合物であってもよい。本発明において使用する α 、 β -不飽和カルボン酸とは、アクリル酸、メタクリル酸、2-エチルアクリル酸、2-プロピルアクリル酸、2-ブチルアクリル酸及びイタコン酸等であり、これらを単独あるいは混合して使用可能である。

【0007】上記の α 、 β -不飽和カルボン酸の添加量は、クロロブレン100重量部に対して、0.5重量部以上10重量部未満が望ましく、1重量部以上5重量部以下が更に好ましい。0.5重量部未満では耐熱性が十分に付与出来ず、10重量部以上では接着強度が不足する。

【0008】本発明において使用する乳化剤及び/または分散剤は特に限定するものではなく、各種アニオン型、ノニオン型が使用できる。

【0009】アニオン型では、カルボン酸塩、スルホン酸塩及び硫酸塩等があるが、なかでもスルホン酸型が好ましく、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、イソプロピルナフタレンスルホン酸ナトリウム等のアルキルアリルスルホン酸塩、縮合ナフタレンスルホン酸ナトリ

ウム、 β -ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物のナトリウム塩等のアルキルアリルスルホン酸塩の重縮合物、ジオクチルスルホ琥珀酸ナトリウム、ジヘキシルスルホ琥珀酸ナトリウム等のアルキルスルホ琥珀酸塩、オクチルベンゼンポリオキシエチレンスルホン酸ナトリウム、ノニルベンゼンポリオキシエチレンスルホン酸ナトリウム等のアルキルアリアルポリオキシアルキレンスルホン酸塩等があるが、下式のアルキルフェニルスルホン酸型が、重合安定性及び接着性付与の点で望ましい。



ここで、Xは SO_3Na 及び／または OSO_3Na 、nは2～8の整数、Rは炭素数4～18のアルキル基、Phはフェニレン基を表す。

【0010】本発明において使用する乳化剤及び／または分散剤の添加量は、初期仕込みクロロブレン単量体100重量部に対して1重量以上10重量部未満が好適であり、3重量部以上7重量部以下が更に好ましい。1重量部未満では乳化力が不足し、10重量部以上では粘度が過大となり、凝固物の発生等が懸念される。

【0011】本発明のクロロブレン系共重合体ラテックス中のゲル含有量、該共重合体の0.6重量%トルエン溶液可溶部分の分子量は重合温度、重合触媒、連鎖移動剤、重合停止剤、最終重合率等により制御可能であり、重合方法は特に限定されるものではない。

【0012】重合温度は5℃以上80℃未満の範囲でよく、特に限定されるものではないが、30℃以上50℃未満が好ましい。重合触媒は、過硫酸カリウム等の過硫酸塩、第3-ブチルヒドロパーオキサイド等の有機過酸化物等であり、特に限定されるものではない。

【0013】連鎖移動剤の種類に関しては特に制限はなく、通常クロロブレンの乳化重合に使用されるものが使用出来るが、ゼンテート系あるいはメルカプタン系のものが好適である。なお、連鎖移動剤は仕込み時、あるいはまた重合途中に添加し、目的の分子構造の制御に寄与させることが可能である。

【0014】重合停止剤は、特に限定されるものではなく、例えば、2,6-ターシャリーブチル-4-メチルフェノール、フェノチアジン、ヒドロキシアミン等が使用できる。最終重合率は目的のクロロブレン系共重合体の性状を制御するため、任意に調製する。

【0015】本発明のクロロブレン系共重合体ラテックスにより付与される接着性能はその分子構造に依存し、即ち、ソル/ゲル構造によるものである。まず該共重合体の0.6重量%トルエン溶液不溶部分が共重合体の35重量%以上75重量%未満であり、好ましくは35重量%以上70重量%以下である。トルエン溶液不溶部分が少ないと耐熱性が劣る傾向にあり、多いと初期接着性が不足する傾向にある。なお、ゲル分は下記の方法で測定した。ラテックスを凍結乾燥し（重量をAとする）、23℃で20時間トルエンに溶解（0.6重量%に調

製）し、遠心分離機を使用し、更に200メッシュの金網を用いて不溶分すなわちゲルを分離した。ゲル分を風乾後110℃雰囲気下で、1時間乾燥した（重量をBとする）。下記の式に従ってゲル分を算出した。

$$\text{ゲル分} = B/A \times 100 \quad (\%)$$

【0016】また0.6重量%トルエン溶液の可溶部分の重量平均分子量は、27万以上75万未満であり、好ましくは35万以上75万未満、更に好ましくは45万以上75万未満である。27万未満では耐熱性が不足し、75万以上では初期及び常態接着強度が不足する。

【0017】本発明のクロロブレン系共重合体ラテックスには、通常ラテックスに配合される配合剤、例えば、老化防止剤、加硫剤、増粘剤、PH調整剤等を任意に添加できる。

【0018】本発明のクロロブレン系共重合体ラテックスに、接着性付与のため、通常使用される樹脂を添加できる他、更に、金属酸化物や金属水酸化物、硬化剤等を任意に添加し、接着剤組成物を調製することが出来る。また耐候剤、防霉剤、充填剤等を任意に添加し、接着剤組成物の性能付与を図ることが出来る。

【0019】樹脂を使用する場合は、エマルジョン等の形態で添加することが好ましいが、変性ロジン系、重合ロジン系、テルペン系、フェノール系、クロマンインデン系、脂肪族炭化水素系、芳香族石油系等の樹脂があげられ、これらを単独あるいは複数添加することが出来る。これらの樹脂の添加量は、樹脂種、構成、接着用途により任意に変量できるが、クロロブレン系共重合体ラテックスの固形分100重量部に対して、樹脂の固形分100重量部以下が望ましく、20重量部以上70重量部以下が更に好ましい。100重量部を超えて添加した場合、接着性の低下が生じ、好ましく無い。

【0020】金属酸化物あるいは金属水酸化物としては、酸化亜鉛、水酸化亜鉛、酸化カルシウム、水酸化カルシウム、酸化マグネシウム、水酸化マグネシウム等があげられる。これらの添加量はクロロブレン系共重合体ラテックスの固形分100重量部に対して0.5重量部以上5重量部以下が望ましい。

【0021】また硬化剤としては、ポリイソシアネート、エポキシ樹脂、ウレア樹脂等があげられる。これらの添加量はクロロブレン系共重合体ラテックスの固形分100重量部に対して0.5重量部以上10重量部以下が望ましい。

【0022】本発明のクロロブレン系共重合体ラテックスを使用した接着剤組成物は、紙、木材、布、皮革、レザー、ゴム、プラスチック、ウレタンフォーム、プラスチックフォーム、陶器、ガラス、セラミック、金属等の同種あるいは異種同士の接着に好適に使用できる。

【0023】

【実施例】以下実施例を基に説明するが、本発明はこれらの実施例により限定されるものではない。ここで、接

着剤の初期接着強度、常態接着強度、耐熱クリープ試験、耐水性は以下の方法で評価した。なお、以下の説明中で添加量等は特に断りのない限り重量基準である。

【0024】〔初期接着強度〕帆布（25×150mm）2枚各々に、200gの接着剤組成物を刷毛で塗布し、70℃雰囲気下、6分間乾燥後、塗布面を張り合わせハンドローラーで圧縮した。圧縮10分後、引張り試験機で、引張り速度50mm/minで180°剥離強度を測定した。

【0025】〔常態接着強度〕帆布（25×150mm）2枚各々に、200gの接着剤組成物を刷毛で塗布し、70℃雰囲気下、6分間乾燥後、塗布面を張り合わせハンドローラーで圧縮した。圧縮5日後、引張り試験機で、引張り速度50mm/minで180°剥離強度を測定した。

【0026】〔耐熱クリープ試験〕帆布（25×150mm）2枚各々に、200gの接着剤組成物を刷毛で塗布し、70℃雰囲気下、6分間乾燥後、塗布面を張り合わせハンドローラーで圧縮した。圧縮24時間後、80℃雰囲気下で20分放置後、80℃雰囲気下で、180°剥離試験を行う要領で1kgの荷重を掛け、30分間放置し、その間に帆布のずれた長さ（mm）を測定した。

【0027】〔耐水強度〕帆布（25×150mm）2枚各々に、200gの接着剤組成物を刷毛で塗布し、70℃雰囲気下、6分間乾燥後、塗布面を張り合わせハンドローラーで圧縮した。圧縮24時間後、水中に2日間浸漬後、引張り試験機で、引張り速度50mm/minで、180°剥離強度を測定した。

【0028】また分子量及びゲル分は下記の方法で測定した。

〔分子量測定〕下記の条件でGPC測定を行なった。分子量の算出は、ポリスチレン換算で求めた。試料は分離したゾルを0.1重量% THF溶液に調製した。

カラム：PLゲル 10μm GUARD+
PLゲル 10μm Mixed-B×3本
カラムサイズ：7.5mmφ×50mm（GUARD）、7.5mmφ×300mm（Mixed-B）
カラム温度：35℃、溶媒：THF、流出速度：1ml/min

検出器：SIMADZU RID-6A

【0029】〔ゲル分測定〕ラテックス試料を凍結乾燥し精秤してAとした。23℃で20時間、トルエンで溶解（0.6%に調製）し、遠心分離機を使用し、更に200メッシュの金網を用いてゲルを分離した。ゲル分を風乾後110℃雰囲気下で、1時間乾燥し、精秤してBとした。ゲル分は下式に従って算出した。

ゲル分=B/A×100 (%)

【0030】〔実施例1〕表1に示した処方及び重合温度で、窒素雰囲気下で触媒として過硫酸カリウム2%水

溶液を添加しながら重合し、重合率が98%に達した時点でチオジフェニルアミンを初期クロロブレン単量体100重量部に対して0.02重量部添加し、反応を停止させ、その後減圧下で水分を蒸発させ濃縮を行ない、固形分濃度が55%となるように調整し、表1記載の性状のラテックスを得た。

【0031】得られたラテックスに対して表1の接着剤配合処方で配合し、接着剤組成物を得た。得られた接着剤組成物の評価結果を表1に示した。初期接着強度、常態接着強度及び耐水強度が良好であった。また耐熱クリープ値を含め、良好な接着性能バランスを有している。

【0032】〔実施例2〕表1に示した処方及び重合温度で、窒素雰囲気下で触媒として過硫酸カリウム2%水溶液を添加しながら重合し、重合率が98%に達した時点でチオジフェニルアミンを初期クロロブレン単量体100重量部に対して0.02重量部添加し、反応を停止させ、実施例1と同様に濃縮して表1記載の性状のラテックスを得た。

【0033】得られたラテックスに対して表1の接着剤配合処方で配合し、接着剤組成物を得た。得られた接着剤組成物の評価結果を表1に示した。初期接着強度、常態接着強度、耐熱クリープ及び耐水強度が良好であった。また良好な接着性能バランスを有する。

【0034】〔実施例3〕表1に示した処方及び重合温度で、窒素雰囲気下で触媒として過硫酸カリウム2%水溶液を添加しながら重合し、重合率が98%に達した時点でチオジフェニルアミンを初期クロロブレン単量体100重量部に対して0.02重量部添加し、反応を停止させ、実施例1と同様に濃縮して表1記載の性状のラテックスを得た。

【0035】得られたラテックスに対して表1の接着剤配合処方で配合し、接着剤組成物を得た。得られた接着剤組成物の評価結果を表1に示した。初期接着強度、常態接着強度、耐熱クリープ及び耐水強度が良好であった。また良好な接着性能バランスを有する。

【0036】〔実施例4〕表1に示した処方及び重合温度で、窒素雰囲気下で触媒として過硫酸カリウム2%水溶液を添加しながら重合し、重合率が98%に達した時点でチオジフェニルアミンを初期クロロブレン単量体100重量部に対して0.02重量部添加し、反応を停止させ、実施例1と同様に濃縮して表1記載の性状のラテックスを得た。

【0037】得られたラテックスに対して表1の接着剤配合処方で配合し、接着剤組成物を得た。初期接着強度、常態接着強度、耐熱クリープ及び耐水強度が良好であった。また良好な接着性能バランスを有する。

【0038】〔実施例5〕表1に示した処方及び重合温度で、窒素雰囲気下で触媒として過硫酸カリウム2%水溶液を添加しながら重合し、重合率が98%に達した時点でチオジフェニルアミンを初期クロロブレン単量体1

0.0重量部に対して0.02重量部添加し、反応を停止させ、実施例1と同様に濃縮して表1記載の性状のラテックスを得た。

【0039】得られたラテックスに対して表1の接着剤配合処方で配合し、接着剤組成物を得た。初期接着強度、常態接着強度、耐熱クリープ及び耐水強度が良好であった。また良好な接着性能バランスを有する。

【0040】次に比較例を表1に示す。

〔比較例1〕表1に示した処方及び重合温度で、窒素雰囲気下で触媒として過硫酸カリウム2%水溶液を添加しながら重合し、重合率が98%に達した時点でチオジフェニルアミンを初期クロロブレン単量体100重量部に対して0.02重量部添加し、反応を停止させ、実施例1と同様に濃縮して表1記載の性状のラテックスを得た。

【0041】得られたラテックスに対して表1の接着剤配合処方で配合し、接着剤組成物を得た。得られた接着*

* 剤組成物の評価結果を表1に示した。初期接着強度、常態接着強度及び耐水強度ともに低いレベルである。

【0042】〔比較例2〕表1に示した処方及び重合温度で、窒素雰囲気下で触媒として過硫酸カリウム2%水溶液を添加しながら重合し、重合率が98%に達した時点でチオジフェニルアミンを初期クロロブレン単量体100重量部に対して0.02重量部添加し、反応を停止させ、実施例1と同様に濃縮して表1記載の性状のラテックスを得た。

10 【0043】得られたラテックスに対して表1の接着剤配合処方で配合し、接着剤組成物を得た。得られた接着剤組成物の評価結果を表1に示した。初期接着強度は良好であるが、常態接着強度及び耐水強度は低く、耐熱クリープ試験では完全剥離が生じた。

【0044】

【表1】

実施例	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	比較例 1	比較例 2
実施例 1 (重量部)	クロロブレン	100	100	100	100	100	100
	メタクリル酸	2	2	2	2	2	2
	n-ブチルアクリレート	0.5	0.45	0.55	0.7	0.55	0.2
	乳化剤 (a) 注 1	5	5	5	5	5	5
	乳化剤 (b) 注 2	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
実施例 2 (重量部)	純水	90	90	90	90	90	90
	重合温度	40	40	40	35	40	40
	固形分濃度 %	55	55	55	55	55	55
	可溶部の Mw × 10 ⁻⁴	56	54	48	60	63	25
	ゲル含有量 %	45	65	50	38	55	86
実施例 3 (重量部)	ラテックス	100	100	100	100	100	100
	老化防止剤 注 3	1	1	1	1	1	1
	亜鉛華 注 4	3	3	3	3	3	3
	樹脂 注 5	50	50	50	50	50	50
	初期接着強度	3.1	3.5	3.7	3.7	3.2	0.6
実施例 4 (重量部)	常態接着強度	4.7	4.6	6.2	4.9	5.1	2.3
	耐熱クリープ	8	1	4	7	3	4
	耐水強度	3	4	3.7	3.1	3	0.5
	剥離						
	2.6						

【0045】但し、表中の添加剤は下記の通り。

注1) オクチルフェノキシエトキシエチルスルホン酸ナトリウム

注2) ナフタレンスルホン酸ナトリウム-ホルムアルデヒド縮合物

注3) 2, 6-ターシャリーブチル-4-メチルフェノール

* 注4) 大崎工業株式会社製AZ-SW

注5) 荒川化学工業社製タマノールE-100

【0046】

【発明の効果】以上に、本発明により、初期接着強度、常態接着強度、耐熱性及び耐水性に優れた接着剤を得るクロロブレン系共重合体ラテックス及び各種被着体の接着に好適な接着剤組成物が得られる。